

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-129070
(43)Date of publication of application : 09.05.2000

(51)Int.Cl. C08L 51/04
B41M 5/26
C08K 3/04
C08K 3/22
C08K 5/00
C08L 25/04
C08L 25/06
C08L 25/08
C08L 25/14
C08L 33/12
C08L 51/06
C08L 51/08
C08L 55/02
C08L 83/10

(21)Application number : 10-304117 (71)Applicant : TECHNO POLYMER KK
(22)Date of filing : 26.10.1998 (72)Inventor : ITO HIROYUKI
NORO MASAHIKO

(54) LASER-MARKABLE THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION WHICH DEVELOPS CHROMATIC COLOR

(57)Abstract:
PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermoplastic resin composition which can clearly develop a chromatic color by incorporating a rubber-reinforced resin obtained by polymerizing a vinyl monomer in the presence of a rubbery polymer with a polymer obtained by polymerizing a vinyl monomer, a black compound, and a dye and/or a pigment.
SOLUTION: This composition comprises 100 pts.wt. thermoplastic resin containing 1-100 wt.% rubber-reinforced resin obtained by polymerizing 95-30 wt.% at least one monomer selected from among an aromatic vinyl, vinyl cyanide, a (meth)acrylic ester, an acid anhydride, and a maleimide compound in the presence of 5-70 wt.% rubbery polymer, 99-0 wt.% polymer obtained by polymerizing at least one monomer selected from among an aromatic vinyl, vinyl cyanide, a (meth)acrylic ester, an acid anhydride, and a maleimide compound, and 30-70 wt.% polymerized (meth)acrylic ester, 0.01-5 pts.wt. black compound such as carbon black, and 0.01-5 pts.wt. dye and/or pigment.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-129070

(P2000-129070A)

(43)公開日 平成12年5月9日(2000.5.9)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード(参考)
C 0 8 L 51/04		C 0 8 L 51/04	2 H 1 1 1
B 4 1 M 5/26		C 0 8 K 3/04	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/04		3/22	
3/22		5/00	
5/00		C 0 8 L 25/04	
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願平10-304117	(71)出願人	396021575 テクノポリマー株式会社 東京都中央区京橋一丁目18番1号
(22)出願日	平成10年10月26日(1998.10.26)	(72)発明者	伊藤 博幸 東京都中央区京橋一丁目18番1号 テクノ ポリマー株式会社内
		(72)発明者	野呂 雅彦 東京都中央区京橋一丁目18番1号 テクノ ポリマー株式会社内
		(74)代理人	100085224 弁理士 白井 重隆
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 有彩色を発色するレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 赤、黄色、青、緑、紫などの有彩色を明彩に発色できるレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) ゴム状重合体の存在下にビニル系単量体を重合して得られるゴム強化樹脂(A-1)、ならびにビニル系単量体を重合して得られる重合体(A-2)を主成分とし、かつ、重合された(メタ)アクリル酸エステル量を特定量含む熱可塑性樹脂成分に対して、

(B) カーボンブラック、黒色酸化鉄およびチタンブラックの群から選ばれた少なくとも1種の黒色系化合物、ならびに(C)染料および/または有機顔料を、それぞれ、特定量配合してなる有彩色を発色するレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ゴム状重合体 (a) 5～70重量%の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル、酸無水物系単量体およびマレイミド系化合物の群から選ばれた少なくとも1種の単量体成分 (b) 95～30重量%〔ただし、 $(a) + (b) = 100$ 重量%〕を重合して得られるゴム強化樹脂 (A-1) 1～100重量%と、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル、酸無水物系単量体およびマレイミド系化合物の群から選ばれた少なくとも1種の単量体成分を重合して得られる重合体 (A-2) 99～0重量%〔ただし、 $(A-1) + (A-2) = 100$ 重量%〕を主成分とし、かつ、重合された(メタ)アクリル酸エステル量を30～70重量%含む熱可塑性樹脂成分100重量部に対して、

(B) カーボンブラック、黒色酸化鉄およびチタンブラックの群から選ばれた少なくとも1種の黒色系化合物0.01～5重量部、ならびに

(C) 染料および/または有機顔料0.01～5重量部を配合してなる有彩色を発色するレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性樹脂成分に、黒色系化合物、ならびに染料および/または有機顔料を配合してなる熱可塑性樹脂組成物に関し、これまでに無い有彩色を明彩に発色するレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電気製品・電子部品などのプラスチック成形品、半導体などの物品の表面に、文字・記号などをマーキングする際には、レーザーマーキングが行われている。このレーザーマーキングとは、熱可塑性樹脂にある種の黒色系化合物を配合した樹脂組成物の成形品表面に、レーザー光を照射すると照射部分が黒色あるいは白色に変色する技術である。このようなレーザーマーキング技術は、キーボードのキー印字などに使用されているが、発色可能な色が黒色および白色に限られるという問題があり、その技術の応用展開に制約がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の課題を背景になされたもので、赤、黄色、青、緑、紫などの有彩色を明彩に発色できるレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0004】本発明は、(A) ゴム状重合体 (a) 5～70重量%の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル、酸無水物系単量体およびマレイミド系化合物の群から選ばれた少なくとも1種の単量体成分 (b) 95～30重量%〔た

2

だし、 $(a) + (b) = 100$ 重量%〕を重合して得られるゴム強化樹脂 (A-1) 1～100重量%と、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル、酸無水物系単量体およびマレイミド系化合物の群から選ばれた少なくとも1種の単量体成分を重合して得られる重合体 (A-2) 99～0重量%〔ただし、 $(A-1) + (A-2) = 100$ 重量%〕を主成分とし、かつ、重合された(メタ)アクリル酸エステル量を30～70重量%含む熱可塑性樹脂成分(以下

「(A) 熱可塑性樹脂成分」ともいう) 100重量部に対して、(B) カーボンブラック、黒色酸化鉄およびチタンブラックの群から選ばれた少なくとも1種の黒色系化合物0.01～5重量部、ならびに(C) 染料および/または有機顔料0.01～5重量部を配合してなる有彩色を発色するレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物(以下「レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物」あるいは「熱可塑性樹脂組成物」ともいう)を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明に使用される(A) 熱可塑性樹脂成分は、ゴム強化樹脂 (A-1)、あるいは、ゴム強化樹脂 (A-1) および重合体 (A-2) を主成分とし、かつ、該熱可塑性樹脂成分中に重合された(メタ)アクリル酸エステル量を30～70重量%含むものである。上記ゴム強化樹脂 (A-1) は、ゴム状重合体 (a) の存在下に、上記単量体成分 (b) を重合して得られるゴム強化樹脂である。

【0006】上記ゴム状重合体 (a) としては、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、エチレン-プロピレン-（非共役ジエン）共重合体、エチレン-ブテン-1（非共役ジエン）共重合体、イソブチレン-イソプレン共重合体、アクリルゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンラジアルテレブロック共重合体、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体、SEBSなどの水素添加ジエン系（ブロック、ランダム、およびホモ）重合体、ポリウレタンゴム、シリコンゴムなどが挙げられる。これらのなかで、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、エチレン-プロピレン-（非共役ジエン）共重合体、エチレン-ブテン-1-（非共役ジエン）共重合体、水素添加ジエン系重合体、シリコンゴムが好ましい。

【0007】なお、ゴム状重合体 (a) 中にシリコンゴムを用いる場合は、シリコンゴム中にグラフト交叉剤(例えば、ビニル基を含んだもの、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランなど)を0.01～10重量%使用すると、耐衝撃性にも優れるレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物が得られる。また、ゴム粒径の異なる2種以上のゴム状重合体 (a) を用いる

(3)

3

と、さらに、耐衝撃性、物性バランスに優れる本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物が得られる。好ましい粒径としては、80～180 nmと180～480 nm程度の2種の粒径の異なるゴム状重合体(a)を使用することが好ましい。この場合、2種のゴム状重合体(a)の存在下で単量体成分(b)を重合しても、あるいは、ゴム粒径の異なる2種のゴム強化樹脂(A-1)を使用することもできる。

【0008】上記単量体成分(b)は、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル、酸無水物系単量体およびマレイミド系化合物の群から選ばれた少なくとも1種のビニル系単量体である。単量体成分(b)は、1種単独、あるいは2種以上を併用することができる。上記単量体成分(b)を構成する芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-ヒドロキシスチレン、 α -エチルスチレン、メチル- α -メチルスチレン、ジメチルスチレン、プロモスチレン、ジプロモスチレン、トリプロモスチレンなどの臭素化スチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレンなどの塩素化スチレン、スチレンスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。これらのなかで、スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレンが好ましい。

【0009】また、上記単量体成分(b)を構成するシアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。これらのなかで、アクリロニトリルが好ましい。さらに、上記単量体成分(b)を構成する(メタ)アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどが挙げられる。これらのなかで、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチルが好ましい。この(メタ)アクリル酸エステル成分は、本発明のレーザーマーキング発色に必須の成分であり、その重合量は、後記するように、(A)熱可塑性樹脂成分中に30～70重量%である。

【0010】さらに、上記単量体成分(b)を構成する酸無水物系単量体としては、無水マレイン酸などが挙げられる。さらに、上記単量体成分(b)を構成するマレイミド系化合物としては、マレイミド、*N*-メチルマレイミド、*N*-エチルマレイミド、*N*-プロピルマレイミド、*N*-イソプロピルマレイミド、*N*-ラウリルマレイミド、*N*-フェニルマレイミド、*N*-(2-メチルフェニル)マレイミド、*N*-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド、*N*-(4-カルボキシフェニル)マレイミド、*N*-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド、*N*-(4-プロモフェニル)マレイミド、トリプロモフェニルマレイミド、*N*-(4-クロロフェニル)マレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミドなどが挙げられる。

4

これらのなかで、*N*-フェニルマレイミドが好ましい。なお、上記マレイミド系化合物を、単量体成分(b)中に30～60重量%共重合すると、本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物の耐熱性が向上する。上記マレイミド系化合物成分の含量が60重量%を超えると、レーザーマーキング性が劣る。

【0011】上記ゴム状重合体(a)に単量体成分(b)をグラフト重合する際の仕込み組成は、(a)成分5～70重量%、好ましくは、20～60重量%、さらに好ましくは、30～65重量%、(b)成分95～30重量%、好ましくは、80～40重量%、さらに好ましくは、70～35重量%である〔ただし、(a)+(b)=100重量%〕。(a)成分が5重量%未満であると、耐衝撃性が充分でなく、一方、70重量%を超えると、外観不良や成形加工性の低下が生じ好ましくない。

【0012】また、ゴム強化樹脂(A-1)のグラフト率は、好ましくは、10～150重量%、さらに好ましくは、30～130重量%、特に好ましくは、40～120重量%である。(A-1)のグラフト率が10重量%未満では、得られる熱可塑性樹脂組成物の外観不良、耐衝撃強度の低下が生じ好ましくない。一方、150重量%を超えると、成形加工性が劣る。ここで、上記グラフト率(%)は、(A-1)成分1g中のゴム成分量をx、(A-1)成分1g中のメチルエチルケトン不溶分量をyとすると、下式により求められる。

$$\text{グラフト率}(\%) = \{(y-x)/x\} \times 100$$

【0013】また、ゴム強化樹脂(A-1)のマトリックス樹脂の極限粘度 $[\eta]$ (メチルエチルケトン中、30℃で測定)は、好ましくは、0.1～1.0 dl/g、さらに好ましくは、0.3～0.9 dl/gである。極限粘度 $[\eta]$ が上記範囲であると、耐衝撃性、成形加工性(流動性)に優れた本発明の熱可塑性樹脂組成物が得られる。ここで、マトリックス樹脂とは、(A-1)成分中のグラフト化ゴム成分以外の樹脂成分のことであり、上記極限粘度 $[\eta]$ は、(A-1)成分のうち、メチルエチルケトン可溶分を常法に従って測定することによって求めた値である。

【0014】一方、本発明の重合体(A-2)は、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル、酸無水物系単量体およびマレイミド系化合物の群から選ばれた少なくとも1種の単量体成分を重合して得られる重合体である。

【0015】重合体(A-2)に使用可能な単量体成分を構成する上記芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル、酸無水物系単量体およびマレイミド系化合物は、ゴム強化樹脂(A-1)に用いられる単量体成分(b)と同じものが使用できる。なお、重合体(A-2)の極限粘度 $[\eta]$ (メチルエチルケトン中、30℃で測定)は、好ましくは、0.

(4)

5

1～1.0 dl/g、さらに好ましくは、0.3～0.9 dl/gである。極限粘度 $[\eta]$ が上記範囲であると、耐衝撃性、成形加工性（流動性）に優れた本発明の熱可塑性樹脂組成物が得られる。

【0016】上記ゴム強化樹脂（A-1）は、例えば①ゴム状重合体（a）の存在下に、単量体成分（b）を重合する方法、②ゴム状重合体（a）の存在下に、単量体成分（b）の一部を重合し、残りの単量体成分（b）を別途重合し、これらをブレンドするグラフト・ブレンド法、などの製造方法によって得られる。また、上記重合体（A-2）は、例えば③上記①または②の方法において、ゴム状重合体（a）を使用しない製造方法によって得られる。

【0017】本発明に用いられるゴム強化樹脂（A-1）、重合体（A-2）は、公知の乳化重合、溶液重合、懸濁重合などにより製造できるが、乳化重合により製造した場合、通常、凝固剤により生成物を凝固し、得られた粉末を水洗後、乾燥することにより精製される。この凝固剤としては、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、塩化ナトリウムなどの無機塩を使用することができる。

【0018】重合時のラジカル開始剤としては、一般的なものが使用できる。具体例としては、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、過硫酸カリウム、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシモノカーボネートなどが挙げられる。

【0019】代表的なゴム強化樹脂（A-1）としては、ABS樹脂、AES樹脂、ASA樹脂（アクリルゴムにAS樹脂をグラフトした重合体）、ASS樹脂（シリコンゴムにAS樹脂をグラフトした重合体）などが挙げられる。また、代表的な重合体（A-2）としては、AS樹脂、スチレン-アクリロニトリル-メタクリル酸メチル共重合体（ST-AN-MMA共重合体）、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体（ST-MMA共重合体）、スチレン-N-フェニルマレイミド共重合体、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート（PMMA）などが挙げられる。なかでも、AS樹脂、ST-AN-MMA樹脂、PMMA樹脂が好ましく、さらに好ましくは、ST-AN-MMA樹脂、PMMA樹脂である。

【0020】なお、本発明に用いられるゴム強化樹脂（A-1）であるABS樹脂またはAES樹脂としては、好ましいゴム量は20～65重量%、さらに好ましくは、25～55重量%、好ましいグラフト率は40～150重量%、さらに好ましくは、50～120重量%であり、マトリックス樹脂の好ましい極限粘度 $[\eta]$ は0.1～0.8 dl/gである。

6

【0021】また、本発明に用いられる重合体（A-2）であるAS樹脂としては、好ましいアクリロニトリル共重合量は15～35重量%、さらに好ましくは18～32重量%、特に好ましくは、20～31重量%であり、好ましい極限粘度 $[\eta]$ は0.3～1.0 dl/g、さらに好ましくは、0.4～0.7 dl/gである。さらに、メタクリル酸メチル（MMA）を共重合したAS樹脂（ST-AN-MMA共重合体）としては、好ましいMMAの共重合量は30～80重量%、さらに好ましくは、35～65重量%であり、好ましい極限粘度 $[\eta]$ は0.3～0.8 dl/g、さらに好ましくは、0.4～0.8 dl/gである。さらに、重合体（A-2）として、ポリメチルメタクリレート（PMMA）も、適宜使用することが好ましい。

【0022】さらに、ゴム強化樹脂（A-1）、あるいは、重合体（A-2）には、官能基含有ビニル系単量体を共重合することもできる。この官能基としては、エポキシ基、水酸基、カルボン酸基、アミノ基、アミド基、オキサゾリン基などが挙げられる。具体的な官能基含有ビニル系単量体としては、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、ビニルオキサゾリンなどが挙げられる。これらの官能基含有ビニル系単量体を共重合することで、他の重合体との界面密着性（相溶性）を高めることができる。これらの官能基含有ビニル系単量体の共重合量は、（A-1）あるいは（A-2）成分中に、好ましくは、0.1～15重量%、さらに好ましくは、0.5～12重量%である。

【0023】本発明の（A）熱可塑性樹脂成分は、ゴム強化樹脂（A-1）、あるいは、ゴム強化樹脂（A-1）および重合体（A-2）を主成分とする。ここで、ゴム強化樹脂（A-1）と重合体（A-2）の配合割合は、ゴム強化樹脂（A-1）が、通常、1～100重量%、好ましくは5～60重量%、さらに好ましくは10～50重量%、重合体（A-2）が、通常、99～0重量%、好ましくは95～40重量%、さらに好ましくは90～50重量%〔ただし、（A-1）+（A-2）=100重量%〕である。（A-1）成分が1重量%未満では、耐衝撃性が劣り好ましくない。

【0024】本発明の（A）熱可塑性樹脂成分中に含まれる重合された（メタ）アクリル酸エステルの量は、30～70重量%、好ましくは、33～60重量%、さらに好ましくは、35～55重量%である。重合された（メタ）アクリル酸エステルの量が30重量%未満では、レーザーマーキングの発色性が悪く、一方、70重量%を超えると、耐衝撃性が損なわれる。

【0025】（A）熱可塑性樹脂成分の好ましい組み合わせは、下記の組成が挙げられる。ただし、本発明の請求範囲は、下記の組成に制約されるものではない。

50

(5)

7

- ①メタクリル酸メチルを共重合したABS樹脂
- ②ABS樹脂／メタクリル酸メチルを共重合したAS樹脂 (MMA-ST-AN共重合体)
- ③AES樹脂／メタクリル酸メチルを共重合したAS樹脂 (MMA-ST-AN共重合体)
- ④ABS樹脂／AS樹脂／PMMA
- ⑤AES樹脂／AS樹脂／PMMA
- ⑥ポリオルガノシロキサン強化樹脂 (シリコンゴムにAS樹脂をグラフト重合したもの)／メタクリル酸メチルを共重合したAS樹脂 (MMA-ST-AN共重合体)／PMMA

【0026】次に、本発明に用いられる(B)成分は、カーボンブラック、黒色酸化鉄およびチタンブラックの群から選ばれた少なくとも1種の黒色系化合物である。これらのなかでも、特にカーボンブラックが好ましい。なお、(B)成分中には、適宜、黒鉛も添加可能である。(B)成分を波長-反射率曲線で表すのであれば、400~700nmの波長の全領域に対して、反射率が10%以下、好ましくは5%以下である。すなわち、この400~700nmの全領域の波長の光を吸収するものが、(B)成分である。

【0027】(B)成分のうち、カーボンブラックとしては、アセチレンブラック、チャネルブラック、ファーンズブラックなどのいずれも使用可能である。カーボンブラックの好ましい粒径は、10~80nm、さらに好ましくは、12~40nmである。粒径が小さい方が樹脂中での分散性が良く、レーザーマーキング発色性が良好である。また、カーボンブラックの好ましい比表面積は20~1,500m²/g、好ましい吸油量は35~300ml/100g、好ましいpHは2~10である。また、(B)成分である黒色酸化鉄は、Fe₃O₄やFeO・Fe₂O₃で表される黒色の鉄酸化物である。黒色酸化鉄の好ましい粒径は、0.3~0.8μm、さらに好ましくは、0.4~0.6μmであり、その形状としては、球状、立方状、針状などのいずれも使用できるが、立方状が好ましい。さらに、(B)成分であるチタンブラックは、二酸化チタンを還元することによって得られる化合物である。チタンブラックの好ましい粒径は、0.1~60μm、さらに好ましくは、1~20μmである。

【0028】次に、本発明の(C)成分は、染料および/または有機顔料である。本発明に用いられる(C)成分を波長-反射率曲線で表すのであれば、400~700nmの波長領域において、部分的に反射率が40%以上の領域、好ましくは50%以上の領域を有する、染料・有機顔料である。本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物は、黄色、赤、青、緑、紫などの有彩色を明彩に発色するのが特徴である。すなわち、基本的には、配合する染料・有機顔料の色彩が、レーザー光照射時に照射部分を発色させる。

8

【0029】(C)成分のうち、染料としては、ニトロソ染料、ニトロ染料、アゾ染料、スチルベンアゾ染料、ケトイミン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料、アクリジン染料、キノリン染料、メチン染料、チアゾール染料、インダミン染料、アジン染料、オキサジン染料、チアジン染料、硫化染料、アミノケトン染料、アントラキノン染料、インジゴイド染料などが挙げられる。

【0030】これらの染料の具体例としては、Mordant Green 4、Disperse Yellow 14、Disperse Yellow 31、Acid Yellow 2、Direct Yellow 59、Basic Yellow 2、Basic Orange 23、Direct Orange 71、Direct Red 28、Acid Red 52、Solvent Blue 22、Acid Blue 59、Mordant Blue 10、Acid Blue 45、Vat Blue 41、トリイジンマルーン、パーマネントレッドAG、ハンザエローG、ハンザエロー10G、ベンジジンオレンジ2Gなどが挙げられる。

【0031】また、(C)成分のうち、有機顔料としては、一般的に用いられるものが使用できるが、なかでも、配位している金属がカルシウム、ニッケル、鉄、バリウム、ナトリウム、銅、モリブデン、コバルト、マンガ、亜鉛、チタン、マグネシウム、カリウムなどのものが好ましい。具体的な有機顔料としては、ウオッチングレッド(Ca)、グリーンゴールド(Ni)、ピグメントグリーンB(Fe)、ピグメントスカーレット3B(Ba)、ファーストスカイブルー(Ba)、フタロシアニングリーン(Fe)、フタロシアニンプルー(Cu)、ブリリアントカーミン6B(Ca)、ボルドー10B(Na)、リソールレッドR(Na)、レーキレッドD(Na)、ブリリアントスカーレットG(Ca)、マンガバイオレット(Mn)、コバルトバイオレット(Co)などが挙げられる。なお、有機顔料に含まれる元素を、これらの名称の後の括弧内に示した。

【0032】本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物において、有彩色を発色する機構としては、まだ明らかではないが、次のように考えられる。すなわち、(A)熱可塑性樹脂成分中に配合された(B)成分である黒色系化合物は、カーボンブラックの場合、レーザー光を吸収して、照射部分に存在するカーボンブラックが気化する。この段階で、照射部分での黒色成分が無くなる、あるいは、少なくなる。一方、照射部分に存在していた有彩色を有する(C)成分は、レーザー光を吸収しないので、照射部分にそのまま存在し、(C)成分由来の有彩色を照射部分に発色させる。また、他の機構の説明としては、カーボンブラック、黒色酸化鉄、チタンブラックの(B)成分がレーザー光を吸収し、光を熱

(6)

9

変換する。発生する熱が、熱可塑性樹脂組成物中の（メタ）アクリル酸エステル成分を分解し発泡させることで、発泡した部分と照射されない部分とでは屈折率が異なるため、黒色とはならず、（C）成分由来の有彩色を発色させる。このような発色機構から分かるように、

（B）成分はレーザー光を吸収することが必要であり、一方、（C）成分は、レーザー光の波長を吸収しないことが必要となる。なお、チタンブラックは、光照射時に酸化されると二酸化チタンの白色を呈する。したがって、この部分に存在する（C）成分由来の色を認識できる。

【0033】本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物中の（A）～（C）成分の配合割合は、（A）熱可塑性樹脂成分100重量部に対し、（B）成分が0.01～5重量部、好ましくは、0.02～3重量部、さらに好ましくは、0.03～2重量部、特に好ましくは、0.04～1重量部、（C）成分が0.01～5重量部、好ましくは、0.02～3重量部、さらに好ましくは、0.03～2重量部、特に好ましくは、0.04～1重量部である。（B）成分の配合割合が0.01重量部未満では、レーザーマーキングの発色が劣り、一方、5重量部を超えても、レーザーマーキング発色および耐衝撃性が劣る。また、（C）成分の配合割合が0.01重量部未満では、レーザーマーキングの発色が劣り、一方、5重量部を超えても、レーザーマーキング発色および耐衝撃性が劣る。（B）～（C）成分の配合量は、できる限り少ない方が良好なレーザーマーキング性が得られる。

【0034】本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物は、その成形品表面をレーザー光で照射することで、照射部分に有彩色を明彩に発色させることが可能である。ここで、レーザー光としては、He-Ne、Arレーザー、CO₂レーザー、エキシマレーザーなどの気体レーザー、YAGレーザーなどの固体レーザー、半導体レーザー、色素レーザーなどが挙げられ、なかでも、CO₂レーザー、エキシマレーザー、YAGレーザーが好ましい。YAGレーザー光の波長は、1,054nmである。

【0035】本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物の成形表面をレーザー光で照射すると、レーザー光照射部分は、通常、未照射部分よりやや盛り上がる。この照射部分の好ましい盛り上がり高さは、1～100μm程度であるが、10～80μm程度が、レーザーマーキング発色、照射（文字）部分の認識が鮮明で好ましい。また、この文字高さを利用して、点字用の成形品を作製することも可能である。

【0036】本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて、ガラス繊維、炭素繊維、ワラストナイト、タルク、マイカ、ガラスフレーク、ミルドファイバー、酸化亜鉛ウイスキー、チタン酸カリウ

10

ムウイスキーなどの充填材を、1種単独でまたは2種以上併用することができる。これらの充填材を配合することで、本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物に剛性を付与することができる。また、タルクを配合することで、本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物に艶消し性を付与することができる。上記ガラス繊維、炭素繊維の好ましい形状としては、繊維径が6～20μm、繊維長が30μm以上である。これらの充填材の配合量は、本発明に用いられる（A）熱可塑性樹脂成分100重量部に対し、好ましくは、1～50重量部、さらに好ましくは、2～30重量部である。充填材の配合量が50重量部を超えると、レーザーマーキング性が損なわれる。

【0037】また、本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物には、公知のカップリング剤、耐候剤、酸化防止剤、可塑剤、滑剤、（B）～（C）成分以外の着色剤、帯電防止剤、シリコンオイルなどの添加剤を配合することができる。このうち、耐候剤としては、リン系、イオウ系の有機化合物、水酸基を含有する有機化合物が好ましい。また、帯電防止剤としては、ポリエーテル、アルキル基を有するスルホン酸塩などが挙げられる。これらの添加剤の好ましい配合量は、本発明に用いられる（A）熱可塑性樹脂成分100重量部に対して、0.1～10重量部、さらに好ましくは、0.5～5重量部である。

【0038】さらに、本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物には、要求される用途に応じて、他の熱可塑性樹脂・熱硬化性樹脂などの他の重合体を配合することができる。ここで、他の重合体としては、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリマー、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアミドエラストマー、ポリアミドイミドエラストマー、ポリエステルエラストマー、ポリエーテルエステルアミド、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ノボラック樹脂などが挙げられる。これらのなかで、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレンなどを配合すると、レーザーマーキング性発色をより明彩にすることができる。これらの他の重合体の配合量は、（A）熱可塑性樹脂成分100重量部に対し、好ましくは、1～150重量部、さらに好ましくは5～100重量部である。また、上記他の重合体のうち、ポリアミドエラストマー、ポリエーテルエステルアミドなどを配合することで、永久帯電防止性を付与することが可能である。好ましい配合量は、（A）熱可塑性樹脂成分100重量部に対し、1～30重量部、さらに好ましくは、2～20重量部である。

【0039】さらに、本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物に難燃性を付与するために、難燃剤を

50

(7)

11

配合することもできる。難燃剤としては、ハロゲン系化合物、有機リン系化合物、窒素系化合物、金属水酸化化合物、アンチモン化合物などを、単独あるいは併用して使用することができる。

【0040】このうち、ハロゲン系化合物としては、テトラブロモビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールAのオリゴマー（末端がエポキシ基、トリブロモフェノールなどで封止してあっても良い）、臭素化ポリスチレン、後臭素化ポリスチレン、臭素化ポリカーボネートオリゴマー、テトラブロモビスフェノールA、トリブロモフェノキシエタン、塩素化ポリスチレン、脂肪族塩素化合物などが挙げられる。なかでも、テトラブロモビスフェノールAのオリゴマーが好ましい（好ましい分子量は、1,000～6,000程度である）。また、ハロゲン系化合物中の臭素などのハロゲン原子濃度は、好ましくは、30～65重量%、さらに好ましくは、45～60重量%である。

【0041】また、有機リン系化合物としては、トリフェニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルチオホスフェート、ハイドロキノンビス（ジフェニルホスフェート）、レゾルシノールビス（ジフェニルホスフェート）、レゾルシノールビス（ジキシレニルホスフェート）、トリフェニルホスフェートのオリゴマーなどが挙げられる。なかでも、トリフェニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、レゾシノールビス（キシレニルホスフェート）が好ましい。有機リン系化合物の好ましいリン濃度は、4～30重量%、さらに好ましくは、6～25重量%である。さらに、窒素系化合物としては、トリアジン、メラミン等である。さらに、金属水酸化化合物としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどを使用できる。さらに、アンチモン化合物としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモンなどを使用できる。

【0042】以上の難燃剤の配合量は、本発明に用いられる（A）熱可塑性樹脂成分100重量部に対し、好ましくは、1～50重量部、さらに好ましくは、2～30重量部、特に好ましくは、5～25重量部である。難燃剤の配合量が1重量部未満では、難燃性の付与効果が不十分であり、一方、50重量部を超えると、耐衝撃性、レーザーマーキング性が劣る。

【0043】本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物は、各種押し出し機、バンバリーミキサー、ニーダー、ロールなどで、好ましくは、160℃～300℃の範囲で各成分を混練りすることによって得ることができる。混練りするに際しては、各成分を一括混練りしてもよく、また任意の成分を混練りしたのち、残りの成分を添加し混練りする多段分割混練り法を採用することもできる。好ましい混練り法は、押し出し機で行う方法であり、押し出し機としては、二軸同方向回転押出機が

12

特に好ましい。なお、本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物を調製するには、あらかじめ、（A-1）成分と（A-2）成分をブレンドして得られた

（A）成分に、（B）～（C）成分を熔融混練りしてもよく、あるいは、（A-1）、（A-2）、（B）～

（C）成分を同時に、あるいは、任意の割合で多段階で熔融混練りしてもよいことは、いうまでもない。

【0044】本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物は、射出成形、シート押し出し成形、真空成形、異形押し出し、発泡成形などによって、各種成形品に成形することができる。上記成形法によって、OA製品、家電製品、車両用途などのボタン、ハウジング、スイッチなどの成形品を得ることができる。また、建築材料として、敷居、窓枠、手すり材料などにも使用できる。これらの製品表面をレーザー光照射することで、明確な有彩色を発色させることができる。また、レーザーマーキングで発色させた文字部分は、印刷した文字部分よりも、耐候性が優れ、かつ、耐摩耗性にも優れるので、印刷よりも遙かに実用上好ましい。

【0045】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に何ら制約されるものではない。なお、実施例中、部および%は特に断らないかぎり重量基準である。また、実施例中の各種の測定項目は、下記に従った。

【0046】平均粒子径

分散粒子の平均粒子径は、あらかじめ乳化状態で合成したラテックスの粒子径がそのまま樹脂中の分散粒子の粒子径を示すことを電子顕微鏡で確認したので、ラテックス中の分散粒子の粒子径を光散乱法で測定した。測定機器は、大塚電子（株）製、LPA-3100を使用し、70回積算でキュムラント法を用い、粒子径を測定した。

【0047】グラフト率

試料1gを精秤採取し、これにアセトン20ccを加え、10時間振とうさせ、その後、回転数20,000rpmの遠心分離機を用いて、可溶分と不溶分とに分離し、不溶分を真空乾燥機で乾燥し、不溶分（X）を得た。一方、重合組成と重合転化率から不溶分（X）中のゴム量（R）を算出し、次式よりグラフト率（%）を求めた。

グラフト率＝〔（X）－（R）〕100／（R）

極限粘度〔η〕

ゴム強化樹脂（A-1）の場合は上記可溶分を真空乾燥機を用いて乾燥したものを、また、重合体（A-2）の場合は試料をそのまま、溶媒であるメチルエチルケトンに溶解し、30℃の温度条件により、ウペローデ型粘度計で測定した。

【0048】アイゾット衝撃強度（IMP）

ASTM D256に準拠し、肉厚1/4"、23℃、

50

(8)

13

ノッチ付きの試験条件で測定した。

流動性 (メルトフローレート)

ASTM D1238に準じて測定した。測定温度は220℃、荷重は10kgである。

熱変形温度

ASTM D648に準じて測定した。

【0049】レーザーマーキング性

熱可塑性樹脂組成物を射出成形機を用いて板状の成形品を作製した。その成形品表面を、カールバーゼル社製のレーザーマーカ (スターマーク65W; YAGレーザー光) を用いてレーザーマーキングした。照射することにより、発色する部分の発色性、認識性、鮮明さを目視で判断した。

○; 良好 (白、黒以外の色で、鮮明でかつ認識性良好な文字発色を呈する場合)

△; 良 (白、黒以外の色で、鮮明度と認識性の何れかが劣る場合)

×; 劣る (鮮明度、認識性共に劣る場合)

【0050】文字色

文字色の評価中、×は白または黒を表す。

燃焼試験 (難燃性)

UL-94 Vテストに準拠した。厚みは、1.6mmである。V-0は合格、HBは水平試験でのHBランクを示す。

表面固有抵抗

ASTM D257に準じて測定した。

【0051】実施例1~10、比較例1~5

ゴム強化樹脂 (A-1) の調製

<(A)-1-① [ゴム強化樹脂 (ABS樹脂) の調製]> 攪拌機を備えた内容積7リットルのガラス製フラスコに、イオン交換水100部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.5部、t-ドデシルメルカプタン0.1部、ポリブタジエン (a) 40部 (固形分換算)、スチレン15部およびアクリロニトリル5部を加え、攪拌しながら昇温した。温度が45℃に達した時点で、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.1部、硫酸第1鉄0.003部、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート・2水和物0.2部およびイオン交換水15部よりなる活性剤水溶液、ならびにジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド0.1部を添加し、1時間反応を続けた。

【0052】その後、イオン交換水50部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1部、t-ドデシルメルカプタン0.1部、ジイソプロピルヒドロパーオキサイド0.2部、スチレン30部およびアクリロニトリル10部からなるインクレメンタル重合成分を3時間にわたって連続的に添加し、重合反応を続けた。添加終了後、さらに攪拌を1時間続けたのち、2,2-メチレンビス-(4-エチレン-6-t-ブチルフェノール) 0.2部を添加し、反応生成物をフラスコより取り出した。反

14

応生成物のラテックスを、塩化カルシウム2部で凝固し、反応生成物を良く水洗したのち、75℃で24時間乾燥し、白色粉末を得た。重合転化率は97.2%、グラフト率は750%、極限粘度は0.44dl/gであった。

【0053】<(A)-1-② [ゴム強化樹脂 (MMA共重合ABS樹脂) の調製]> 上記と同様の重合方法を用いて、MMA共重合ABS樹脂 (A-1-②) を重合した。この樹脂の組成は、ブタジエンゴム/スチレン/メチルメタクリレート/アクリロニトリル=15/20/60/5 (%) であった。

【0054】重合体 (A-2) の調製

<A-2-① (AS樹脂)>

組成; スチレン/アクリロニトリル=73/27 (%)

極限粘度; 0.50dl/g

<A-2-② (メタクリル酸メチル含有樹脂)>

組成; スチレン/アクリロニトリル/MMA=60/5/35 (%)

極限粘度; 0.40dl/g

20 <A-2-③ (PMMA)>

極限粘度; 0.45dl/g

【0055】(B) 成分の調製

B-1; カーボンブラック

B-2; 黒色酸化鉄

B-3; チタンブラック

【0056】(C) 成分の調製

C-1; Mordant Green 4

C-2; Direct Yellow 31

C-3; Direct Red 28

30 C-4; ピグメントグリーンB

C-5; ピグメントスカーレット3B

C-6; コバルトバイオレット

C-7; フタロシアニンブルー

C-8; Direct Orange 71

【0057】他の成分の調製

<他の重合体の調製>

ポリエーテルエステルアミド; ナイロン6ブロック/ポリエチレンオキシドブロック=50/50 (%)

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE); ヘキスト社製、TF1620

40 <難燃剤>

テトラプロモビスフェノールAのオリゴマー; 末端をトリプロモフェノールで封止、臭素濃度=56%、分子量=約2,000

【0058】熱可塑性樹脂組成物の調製

(A)~(C)成分、ならびにその他の重合体および添加剤を、表1~3に記載した割合で、220~240℃の温度条件下で押し出し機を用いて熔融混練りし、射出成形により評価サンプルを得た。表1~2に本発明の実施例を示した。いずれの熱可塑性樹脂組成物も、レーザ

50

(9)

15

ーマーキング性評価において、良好な有彩色を発色し、かつ、実用に耐えうる耐衝撃性を示した。なお、いずれの熱可塑性樹脂組成物も、素地色は黒色である。一方、表3に、比較例を示した。比較例1は、本発明の(B)成分、(C)成分の配合量が本発明に規定する配合量を超える場合であり、良好なレーザーマーキング性が得られない。比較例2～3は、本発明の(B)成分あるいは(C)成分のいずれかが配合されない場合であり、本発 *

16

* 明の意図する有彩色が得られないか、レーザーマーキング発色も得られない。比較例4は、(A)成分中のメタクリル酸エステル量が本発明に規定する範囲に満たない場合であり、明彩なレーザーマーキング性が得られない。比較例5は、(A-1)成分を配合しない場合であり、耐衝撃性が劣る。

【0059】

【表1】

実施例No.	1	2	3	4	5
配合処方(部)					
(A); A-1-① (ABS)	30	30	30	30	30
A-1-② (MBS)	70	70	70	-	-
A-2-① (AS)	-	-	-	5	5
A-2-② (MMA-ST-AN)	-	-	-	45	45
A-2-③ (PMMA)	-	-	-	20	20
(A)成分中の(メタ)アクリル酸エステル量(%)	42	42	42	36	36
(B); B-1	0.2	0.4	0.2	0.5	-
B-2	-	-	-	-	0.3
B-3	-	-	0.1	-	-
(C); C-1	0.3	-	-	-	-
C-2	-	0.3	-	-	-
C-3	-	-	0.3	-	-
C-4	-	-	-	0.3	-
C-5	-	-	-	-	0.2
熱可塑性樹脂組成物の評価					
アイゾット衝撃強度 (J/m)	196	196	196	128	128
流動性 (g/10min.)	20	21	20	24	24
熱変形温度 (℃)	89	89	90	92	92
レーザーマーキング性	○	○	○	○	○
文字色	緑	黄	赤	緑	赤
難燃性	HB	HB	HB	HB	HB

【0060】

【表2】

(10)

17

18

実施例No.	6	7	8	9	10
配合処方 (部)					
(A) ; A-1-① (ABS)	30	30	30	25	30
A-1-② (MBS)	70	70	70	-	-
A-2-① (AS)	-	-	-	-	5
A-2-② (MMA-ST-AN)	-	-	-	45	45
A-2-③ (PMMA)	-	-	-	30	20
(A) 成分中の (メタ) アクリル酸エステル量 (%)	42	42	42	46	36
(B) ; B-1	0.5	0.3	0.5	0.2	-
B-2	-	-	-	-	0.2
B-3	-	0.2	-	-	0.2
(C) ; C-1	-	-	-	0.3	-
C-2	-	-	-	-	0.3
C-6	0.3	-	-	-	-
C-7	-	0.2	-	-	-
C-8	-	-	0.3	-	-
他の重合体 ;					
ポリエーテルエステルアミド	20	-	-	-	-
PTFE	-	0.2	-	-	-
難燃剤 ;					
トリプロモビスフェノールAのオリゴマー	-	20	-	-	-
三酸化アンチモン	-	8	-	-	-
熱可塑性樹脂組成物の評価					
アイソット衝撃強度 (J/m)	216	166	196	98	128
流動性 (g/10min.)	28	30	21	28	22
熱変形温度 (°C)	85	86	90	88	92
レーザーマーキング性	○	○	○	○	○
文字色	紫	青	橙	緑	黄
難燃性	HB	V-0	HB	HB	HB
表面固有抵抗 ($\times 10^{-11} \Omega$)	2	-	-	-	-

【0061】

【表3】

(11)

19

20

比較例No.	1	2	3	4	5
配合処方(部)					
(A) ; A-1-① (ABS)	30	30	30	40	-
A-1-② (MBS)	70	70	70	-	-
A-2-① (AS)	-	-	-	40	-
A-2-② (MMA-ST-AN)	-	-	-	-	10
A-2-③ (PMMA)	-	-	-	20	90
(A) 成分中の(メタ)アクリル酸エステル量(%)	42	42	42	20	94
(B) ; B-1	8	0.7	-	0.5	-
B-2	-	-	-	-	0.5
B-3	-	-	-	-	-
(C) ; C-1	7	-	-	-	-
C-2	-	-	0.2	-	-
C-3	-	-	-	0.4	-
C-4	-	-	-	-	0.3
熱可塑性樹脂組成物の評価					
アイゾット衝撃強度 (J/m)	98	196	196	168	29
流動性 (g/10min.)	15	21	20	18	24
熱変形温度 (°C)	88	89	90	95	92
レーザーマーキング性	×	○	×	×	○
文字色	×	白	×	×	緑
難燃性	HB	HB	HB	HB	HB

【0062】

【発明の効果】本発明のレーザーマーキング用組成物は、レーザー光の照射により、赤、黄色、青、緑、紫などの有彩色を明彩に発色することができ、また、耐衝撃

性、耐熱性、成形加工性にも優れ、OA製品、家電製品、車両用途などのボタン、ハウジング、スイッチ、敷居、窓枠、手すり材料などの建築材料などの用途に有用である。

【手続補正書】

【提出日】平成11年2月4日(1999. 2. 4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) ゴム状重合体(a) 5~70重量%の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル、酸無水物系単量体およびマレイミド系化合物の群から選ばれた少なくとも1種の単量体成分(b) 95~30重量%〔ただし、(a)+(b)=100重量%〕を重合して得られるゴム強化樹脂(A-1) 1~100重量%と、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化

合物、(メタ)アクリル酸エステル、酸無水物系単量体およびマレイミド系化合物の群から選ばれた少なくとも1種の単量体成分を重合して得られる重合体(A-2) 99~0重量%〔ただし、(A-1)+(A-2)=100重量%〕を主成分とし、かつ、重合された(メタ)アクリル酸エステル量を30~70重量%含む熱可塑性樹脂成分(以下「(A)熱可塑性樹脂成分」ともいう) 100重量部に対して、(B)カーボンブラック、黒色酸化鉄およびチタンブラックの群から選ばれた少なくとも1種の黒色系化合物0.01~5重量部、ならびに(C)染料および/または有機顔料0.01~5重量部を配合してなる有彩色を発色するレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物(以下「レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物」あるいは「熱可塑性樹脂組成物」ともいう)を提供するものである。

(12)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テ-マ-ド (参考)
C O 8 L	25/04	C O 8 L	25/06
	25/06		25/08
	25/08		25/14
	25/14		33/12
	33/12		51/06
	51/06		51/08
	51/08		55/02
	55/02		83/10
	83/10	B 4 1 M	5/26
			S

F タ-ム (参考) 2H111 HA14 HA23 HA32
4J002 BC03X BC04X BC06X BC07X
BG06X BN06W BN12W BN15W
BN23W CP17W DA036 DE116
DE136 EU027 FD097 GL00
GQ00